

Raja, Jayanthi (ASRC)

CAS9

521673

From: STIC-ILL
Sent: Monday, December 13, 2004 9:33 AM
To: Raja, Jayanthi (ASRC)
Subject: FW: Journal Srticles 10/620,568

LC

-----Original Message-----

From: STIC-EIC1700
Sent: Monday, December 13, 2004 9:32 AM
To: STIC-ILL
Subject: FW: Journal Srticles 10/620,568

LC

5np

100

YB

Clony

-----Original Message-----

From: Kopec, Mark
Sent: Saturday, December 11, 2004 3:45 PM
To: STIC-EIC1700
Subject: Journal Srticles 10/620,568

Haouzi et al "Electric and crystallographic characterizations of pyrochlore type phases neodymium copper ruthenium oxides (Nd₂-yCuyRu₂O₇-y)", Materials Research Bulletin (1986), 21(12), 1489-93

Mark Kopec
Primary Examiner
Technology Center 1700
(571) 272-1319 DIRECT
(571) 273-1319 FAX

10/620,568

CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE
DES PHASES DE TYPE PYROCHLORE $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$

ELECTRIC AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATIONS OF
PYROCHLORE TYPE PHASES $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$

A. Haouzi, J. Muller, J.C. Joubert*

Laboratoire de Cristallographie, associé à l'U.S.T.M.G.
166X, 38042 Grenoble Cédex (FRANCE)

*UA 1109, ENSIEG, INPG, B.P. 46, 38402 Saint Martin d'Hères Cédex (FRANCE)

(Received September 9, 1986; Communicated by E. F. Bertaut)

ABSTRACT

Pyrochlore type phases $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ have been synthesized up to $y \approx 0.375$.

A metallic behavior is observed when Cu replaces Nd ($\rho = 6 \cdot 10^{-4}$ to $9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ at room temperature). The presence of copper in these phases has been confirmed by X-ray fluorescence analysis. A single crystal structural refinement shows that the maximum possible value of y is 0.375.

MATERIAL INDEX : Pyrochlore, Neodymium and copper ruthenates

Introduction

De nombreux oxydes de métaux précieux présentent une conductivité électronique de type métallique relativement élevée, et parfois une remarquable résistance à la corrosion. En particulier, dans les composés adoptant une structure de type pyrochlore, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ s'avère être un excellent oxyde de type métallique avec une résistivité à l'ambiante de $7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (1). Les ruthénates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, de structure pyrochlore, ont été préparés pour la première fois par Bertaut et al. (2); les propriétés électriques de ces ruthénates ont été étudiées par Bouchard et Gillson (1) ainsi que Lazarev et Shaplygin (3). Par exemple, pour $\text{Eu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, alors que les premiers auteurs indiquent un comportement semi-conducteur ($\rho_{300\text{K}} = 5 \Omega \text{ cm}$), les seconds trouvent un comportement métallique ($\rho_{300\text{K}} = 8 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$): il y a donc contradiction. En accord avec Bouchard et Gillson, nous avons trouvé un comportement semi-conducteur pour $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$: $\rho = 0,6 \Omega \text{ cm}$ à l'ambiante (4).

Au cours d'essais de synthèse et frittage simultané de $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ avec des oxydes de cuivre comme liant, nous avons remarqué que le cuivre entraînait dans la structure du composé. C'est pourquoi nous avons voulu étudier l'influence de la substitution de la terre rare par du cuivre. Nous rapportons donc ici nos résultats sur les caractéristiques électriques et cristallographiques des phases $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$.

Synthèse des échantillons polycristallins et monocristallins

Les composés ont été préparés en tube de platine scellé sous argon, à partir de RuO_2 (Johnson Matthey), de Nd_2O_3 sec et de Cu_2O . Le cycle thermique imposé est le suivant : montée à 40°C/h de 900°C à 1200°C , palier de 30 heures à 1200°C , puis coupure du four. Jusqu'à $y \approx 0,3$, le paramètre de la maille cubique décroît régulièrement (Figure 1) et les produits obtenus sont purs. A partir de $y = 0,4$, les diagrammes de rayons X révèlent la présence de RuO_2 en tant qu'impureté et le paramètre de maille n'évolue plus : il y a donc une valeur limite de y entre 0,3 et 0,4. Notons enfin, que la synthèse des échantillons polycristallins est effectuée rigoureusement à l'abri de l'oxygène et donc que le cuivre ne peut pas être oxydé par l'atmosphère environnante.

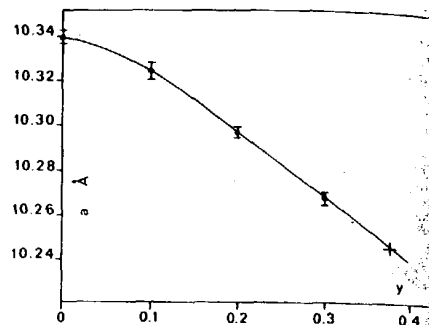


FIG. 1

Variation du paramètre de maille de $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$. + : paramètre du monocristal de composition $y = 0,375$.

En respectant un rapport $\text{Ru/Nd} = 1,18$ (ce qui correspond à la composition $\text{Nd}_{1,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Ru}_2\text{O}_{6,7}$), nous avons pu faire croître des monocristaux dans un flux ayant la composition initiale du mélange eutectique $0,34 \text{ CuO} + 0,66 \text{ Cu}_2\text{O}$. Des cristaux octaédriques de $2/10$ à $3/10$ mm d'arête ont été ainsi obtenus à l'air dans un creuset de platine en refroidissant le mélange à la vitesse de 5°C/h de 1200°C à 1000°C .

Une analyse qualitative par fluorescence X sur des monocristaux parfaitement propres révèle très nettement la présence de cuivre dans les composés obtenus.

Propriétés électriques

Nous avons discuté par ailleurs de l'importance de la pureté des phases obtenues, ainsi que de l'importance des techniques de frittage des échantillons sur les mesures de résistivité électrique (4).

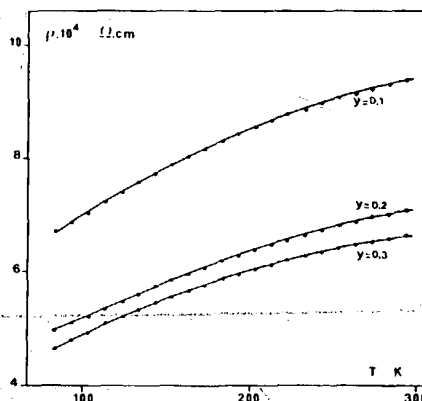


FIG. 2

Variation de la résistivité, en fonction de la température de $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$. Les échantillons $y = 0,1$ et $y = 0,2$ ont été frittés par adjonction de 5 % en poids de CuO .

Les échantillons correspondant à $y = 0,1/0,2/0,3$ ont un comportement métallique, comme l'indique la Figure 2. Pour la composition $\text{Nd}_{1,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Ru}_2\text{O}_{6,7}$, la résistivité à température ambiante vaut $6,6 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$; la résistivité chute donc d'un facteur 10^3 lorsqu'on passe de $y = 0$ ($\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$; (4)) à $y = 0,3$.

Caractérisation cristallographique

La formule générale des oxydes de type pyrochlore peut s'écrire $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ et la structure peut être décrite de plusieurs façons (5). En particulier, pour les composés $\text{Nd}_{2-y}\text{Cu}_y\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$, il est intéressant de la décrire comme l'interpénétration de deux sous-réseaux B_2O_6 et $\text{A}_2\text{O}'$ (6). Le sous-réseau B_2O_6 constitue la charpente de la structure; les cations A (Nd, Cu) sont au centre d'un hexagone gauche formé de six oxygènes O et deux oxygènes O' complètent l'environnement de A pour former une bipyramide (Figure 3). La distance A-O' est plus petite que la distance A-O: en négligeant les interactions A-O, la structure peut donc être vue comme l'interpénétration des sous-réseaux B_2O_6 et $\text{A}_2\text{O}'$. Le sous-réseau $\text{A}_2\text{O}'$ est identique à un sous-réseau de la structure anticristoballite de Cu_2O . Dans ce schéma, le cation A présente une coordination linéaire O'-A-O', qui rappelle la coordination fréquemment observée autour de Cu^+ .

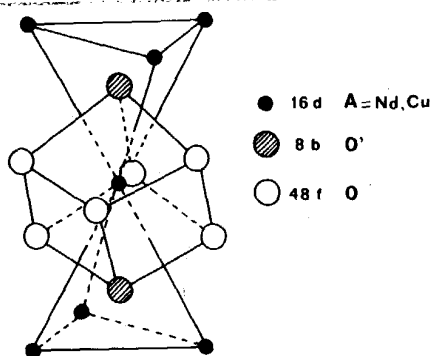


FIG. 3

Environnement des cations A et des oxygènes O' dans la structure de type pyrochlore des composés $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ (d'après ref. 6)

La structure d'un cristal, dont la composition n'était initialement connue qu'approximativement a été affinée après avoir mesuré 4958 réflexions sur un diffractomètre automatique Nonius CAD4.

Le cristal était une sphère de 0,17 mm de diamètre. L'espace réciproque a été exploré à la longueur d'onde $\text{AgK}\alpha$ de $\theta = 3^\circ$ à $\theta = 35^\circ$. Après avoir effectué les corrections d'absorption et de Lorentz-polarisation, moyenné les intensités des raies équivalentes, supprimé les raies telles que $|F| < 2\sigma(F)$ et rejeté 2 raies trop affectées par l'extinction secondaire, 121 réflexions indépendantes ont été retenues pour l'affinement. Les facteurs de diffusion et de dispersion anormale étaient ceux de Cromer et Waber (7). Les cycles d'affinement ont été réalisés dans le groupe d'espace du pyrochlore, $\text{Fd}3\text{m}$ ($Z = 8$), avec l'origine en 16c. Nd et Cu ont été placés en 16d, Ru en 16c, un oxygène O en 48f et un oxygène O' en 8b.

Les cristaux ayant été préparés dans un grand excès de Cu_2O , ils possèdent nécessairement la quantité maximale de cuivre admissible. C'est pourquoi nous avons cherché à connaître la valeur y correspondant à la formule du cristal, nécessairement égale à y_{max} . Nous avons émis l'hypothèse que les lacunes d'oxygène ne pouvaient être que sur les sites de O': en effet, des lacunes sur les oxygènes O tendraient à destabiliser fortement le squelette. Nous avons donc affiné la structure pour différentes valeurs de y , en imposant 2 atomes A (Nd, Cu) par formule et en calculant le taux d'occupation de O' à partir de y . Dans ces conditions, le résidu pondéré passe par un minimum pour $y = y_{\text{max}} = 0,375$, comme l'indique la Figure 4.

Pour cette valeur y_{\max} , le résidu R vaut 2,54 % et le résidu pondéré wR 2,74 %. La formule du cristal étudié s'écrit donc $Nd_{1,625}Cu_{0,375}Ru_2O_{6,625}$. Remarquons que le paramètre de maille du cristal affecté d'une valeur $y = 0,375$ est en parfait accord avec la variation, en fonction de y , du paramètre de maille des échantillons polycristallins (Figure 1).

Le paramètre de position de O et les paramètres d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau I. Les principales distances interatomiques sont portées dans le Tableau II¹. Les distances (Nd,Cu)-O' sont nettement plus courtes que les distances (Nd,Cu)-O, ce qui est cohérent avec la description présentée ici de la structure pyrochlore. Cependant la distance (Nd-Cu)-O' = 2,22 Å est encore grande comparée à la distance de 2,16 Å que l'on est en droit d'attendre à partir des distances Cu-O = 1,85 Å dans Cu_2O et Nd-O = 2,24 Å dans $Nd_2Ru_2O_7$. Ceci peut s'expliquer par le fait que les interactions Cu-O ne sont pas totalement négligeables devant les interactions Cu-O'. De plus, nous n'avons déterminé que la position moyenne des atomes ; il est possible que, localement, il y ait des écarts à cette position moyenne, comme cela est suggéré par la valeur assez élevée du facteur d'agitation thermique de (Nd,Cu) ainsi que par la grande incertitude sur le facteur d'agitation thermique de O'. La distance Ru-O (1,984 Å) est en accord avec celle rencontrée dans les oxydes à conduction métallique où le ruthénium a un environnement octaédrique. C'est le cas en particulier de RuO_2 (1,970 Å ; (8)), $NdCu_3Ru_4O_{12}$ (1,986 Å ; (9)) ou $Na_{3-x}Ru_4O_9$ (1,985 Å ; (10)).

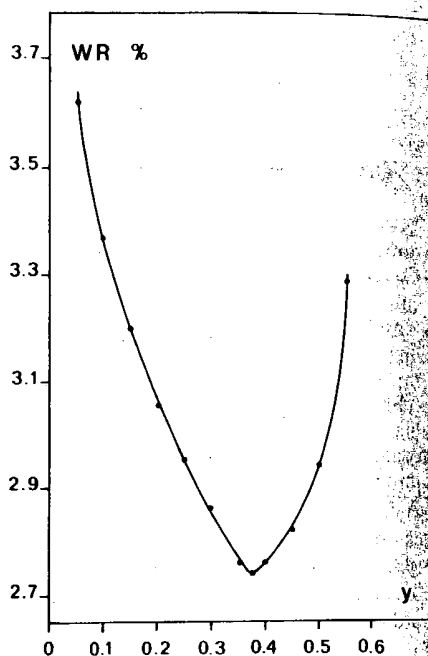


FIG. 4
Variation du résidu pondéré wR avec y lors de l'affinement de la phase $Nd_{2-y}Cu_yRu_2O_{7-y}$

TABLEAU I

Paramètre x de l'oxygène O et paramètres d'agitation thermique ($10^4 \times \beta_{ij}$) donnés par $\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$
 B_{eq} : facteur thermique isotrope équivalent

Atome	x	B_{eq} (Å ²)	β_{11}	$\beta_{22}=\beta_{33}$	$\beta_{12}=\beta_{13}$	β_{23}
Nd,Cu	-	1,07	25,5(7)	β_{11}	-4(2)	β_{12}
Ru	-	0,36	8,4(7)	β_{11}	0(3)	β_{12}
O	0,3290(6)	0,95	38(4)	14(3)	0	11(7)
O'	-	0,79	20(20)	β_{11}	0	β_{12}

¹ La liste des facteurs de structure peut être obtenue par simple demande aux auteurs (J. Muller)

TABLEAU II

Principales distances interatomiques dans la phase $\text{Nd}_{1,625}\text{Cu}_{0,375}\text{Ru}_2\text{O}_{6,625}$

Ru-O	1,984(2)	O-O	2,647(4)
(Nd,Cu)-O'	2,219(0)		2,957(4)
(Nd,Cu)-O	2,520(4)		
Ru-Ru	3,623(0)	O-O'	3,033(6)
(Nd,Cu)-(Nd,Cu)	3,623(0)		3,654(0)

Conclusion

Nous avons montré que la substitution du néodyme par le cuivre dans $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ entraîne l'apparition d'une conductivité de type métallique. Nous avons chiffré la limite du taux de substitution à 19 %. La résistivité à température ambiante, pour la composition $\text{Nd}_{1,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Ru}_2\text{O}_{6,7}$ est comparable à celle des meilleurs oxydes mixtes conducteurs métalliques : $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$; (1)) ou CaRuO_3 ($2.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$; (11)).

References

1. R.J. Bouchard, J.L. Gillson, Mat. Res. Bull., **6**, 669 (1971).
2. F. Bertaut, F. Forrat, M.C. Montmory, C.R. Acad. Sc., **249**, 829 (1959).
3. V.B. Lazarev, I.S. Shaplygin, Russian J. Inorg. Chem., **23**, 163 (1978).
4. A. Haouzi, J. Muller, J.C. Joubert, J. de Physique, Colloques, The 13th International Conference "Science of Ceramics", **47**, C1-855 (1986).
5. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, Prog. Solid St. Chem., **15**, 55 (1983).
6. A.W. Sleight, Inorg. Chem., **7**, 1704 (1968), **8**, 2039 (1969).
7. D.T. Cromer and J.T. Waber, Acta Cryst., **18**, 104 (1965).
8. C.E. Boman, Acta. Chem. Scand., **24**, 116 (1970).
9. J. Muller, A. Haouzi, C. Laviron, M. Labeau, J.C. Joubert, Mat. Res. Bull., à paraître.
10. J. Darriet, Acta Cryst., **B30**, 1459 (1974).
11. R.J. Bouchard, J.L. Gillson, Mat. Res. Bull., **7**, 873 (1972).